

51

Int. Cl.:

b, 41/22

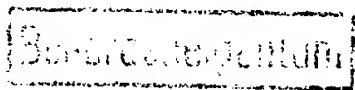
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 80 b, 19/01



10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 053 110

Aktenzeichen: P 20 53 110.6

Anmeldetag: 29. Oktober 1970

Offenlegungstag: 31. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Oberflächenschutz poriger Materialien

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt  
Seiler, Claus-Dietrich, Dr., 7888 Rheinfelden;  
Vahlensieck, Hans-Joachim, Dr., 7867 Wehr;  
Plankl, Ludwig Heinrich, Dr., 4350 Recklinghausen

DT 2053110

LA 10010 110

2053110

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT  
Troisdorf, Bez. Köln

---

"Oberflächenschutz poriger Materialien"

---

Die vorliegende Erfindung behandelt ein Verfahren, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Oberflächen poriger Materialien gegenüber Witterungseinflüssen besser zu schützen, als es die bisher üblichen Methoden vermochten.

Es ist bereits bekannt, oxydische - insbesondere zement- und kalkhaltige - Materialien mit hydrophobierend wirkenden siliciumorganischen Verbindungen zu imprägnieren, um diese gegenüber Witterungseinwirkungen widerstandsfähiger zu machen. Bei der bisher üblichen Behandlungsweise wurde auf eine Reinigung bzw. Öffnung der tiefer unterhalb der Oberfläche gelegenen Porenbezirke verzichtet, so daß die applizierten siliciumorganischen Verbindungen - entweder in wäßriger, alkalischer Lösung befindliche Silikonate, oder in organischen Lösungsmitteln gelöste Siloxane - nur eine auf die äußeren Oberflächenbezirke beschränkte Eindringtiefe besaßen. Die Folge davon war, daß dem Eindringen von Feuchtigkeit in das zu schützende Material nur ein begrenzter Widerstand entgegen gesetzt werden konnte.

209823/0152

BAD ORIGINAL

-2-

Es wurde nun ein Verfahren zur Erreichung eines verbesserten Oberflächenschutzes von porigen Oberflächen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oberfläche zuerst einer an sich bekannten hydromechanischen Behandlung aussetzt und anschließend die Oberfläche mit hydrophobierend wirkenden siliciumorganischen Verbindungen behandelt.

Bei Anwendung dieses Verfahrens hat sich gezeigt, daß die Eindringtiefe der siliciumorganischen Verbindungen in die Oberfläche der genannten Materialien erheblich größer ist als bei hydromechanisch unbehandelten Oberflächen. Infolge des Eindringens des Hydrophobierungsmittels in tiefer gelegene Porenbezirke ergeben sich folgende zusätzliche Effekte:

Die momentane Widerstandsfähigkeit gegenüber eindringender Feuchtigkeit wird verbessert, da die zu überwindende imprägnierte Schichtdicke aufgrund der erfindungsgemäßen Behandlung größer ausgefallen ist. Weiterhin wird das Langzeit-Standvermögen der Imprägnierung verbessert, da das in den tiefer liegenden Schichten befindliche Hydrophobierungsmittel in erheblich geringerem Umfang den im Laufe der Zeit einwirkenden äußeren Einflüssen - wie z.B. UV-Strahlung und chemische Agenzien - ausgesetzt ist als diejenigen in den äußersten Schichten der Oberfläche befindlichen Imprägnierungsmittel-Anteile.

Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß bei den erfindungsgemäß behandelten Oberflächen die Haftung auf darauf gefrorenem Wasser erheblich geringer ist als bei unbehandelten

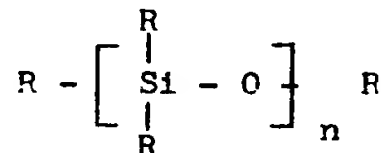
209823/0152

-3-

BAD ORIGINAL

Oberflächen. Man kann deshalb Eis, das sich auf den erfindungsgemäß behandelten Oberflächen gebildet hat, auf einfachste Weise, z.B. bereits mit der Hand, beseitigen.

Als siliciumorganische Verbindungen können sowohl Silane der allgemeinen Formel  $R^2 - Si(OR^1)_3$ , wobei  $R^1$  für einen Alkyl- oder Oxalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und  $R^2$  für einen beliebigen, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest steht, als auch Siloxane der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, wobei R für beliebige, gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste steht und n Werte größer als 2 annehmen kann.

Beispiele für die genannten Silane sind Äthyl-, Butyl-, Hexyltrimethoxisilan, Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butyl-tris-(2-methoxy-äthoxy)-silan, Tris-(2-äthoxy-äthoxy)-silan, Phenyltriäthoxisilan, Kresyltriäthoxisilane.

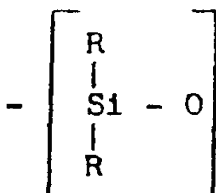
Die Herstellung dieser Silane erfolgt nach allgemein bekannten Methoden.

Die Silane werden vorzugsweise entweder als wäßrige, alkalische Lösungen oder in einem  $C_2$ - $C_4$ -Alkohol gelöst, eingesetzt. Auch wäßrige, alkoholische Lösungen können verwendet werden.

209823/0152

-4-

Als Siloxane können sowohl niedermolekulare Verbindungen, bei denen die Anzahl der Siloxan-Einheiten



unter 10 liegt, als auch höhermolekulare Verbindungen mit  $n$  größer als 10 eingesetzt werden. An niedermolekularen Verbindungen werden vorzugsweise die durch partielle Hydrolyse der obengenannten Alkoxysilane entstehenden Verbindungen eingesetzt. Es ist jedoch auch der Einsatz von z.B. Hexamethyldisiloxan, Hexaphenyldisiloxan, Dimethyltetraphenyldisiloxan, Tetramethyldiphenyldisiloxan oder der entsprechenden Methyl-äthyl-, Methyl-butyl-, Äthyl-phenyl-siloxane möglich.

Als höhermolekulare Siloxane können ebenfalls die durch partielle Hydrolyse und anschließende Kondensation der obengenannten Alkoxysilane oder auch von Chlorsilanen entstehenden Verbindungen eingesetzt werden; jedoch können auch Polysiloxane, die auf andere bekannte Weise hergestellt werden, eingesetzt werden. Aus der Vielzahl der dabei herstellbaren und verwendbaren Produkte seien nur  $\alpha,\omega$ -Bis-trimethylsiloxypolydimethylsiloxan,  $\alpha,\omega$ -Bis-trimethylsiloxypolydiphenylsiloxan,  $\alpha,\omega$ -Bis-dimethylvinylsiloxypolydimethylsiloxan,  $\alpha,\omega$ -Bis-triäthylsiloxypolydiphenylsiloxan genannt. Selbstverständlich können auch Gemische von Siloxanen eingesetzt werden.

Die Siloxane werden in einem entsprechenden organischen Lösungsmittel gelöst angewendet.

209823/0152

JANUARY 1968

BAD ORIGINAL

Die Menge der auf die vorbehandelte Oberfläche aufzutragenden siliciumorganischen Verbindungen hängt im wesentlichen von der speziellen Struktur der Unterlage und von der gewünschten Hydrophobie ab. Bereits mit Mengen von  $200 \text{ g/m}^2$  einer 10 Gew.-%igen Silan- bzw. Siloxanlösung erhält man bereits gute Resultate. Die Lösungen der siliciumorganischen Verbindungen können aber auch konzentrierter oder verdünnter sein. Vorteilhaft werden 5 bis 20 %ige Lösungen eingesetzt. Bei mehrfacher Auftragung der Imprägnierlösung können auch Lösungen mit weniger als 5 Gew.% an siliciumorganischen Verbindungen eingesetzt werden.

Die hydromechanische Vorbehandlung der zu imprägnierenden Oberfläche kann sowohl mit kaltem als auch mit heißem Wasser oder überhitztem Wasserdampf vorzugsweise unter Anwendung von Druck erfolgen. Bevorzugt angewendet werden die unter den Bezeichnungen Hochdruck-Kaltwasserverfahren und Dampfstrahlverfahren bekannten Prozesse.

Beim Hochdruck-Kaltwasserverfahren kann das Wasser eine Temperatur bis zu  $80^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bis zu  $60^\circ\text{C}$ , haben. Es wird unter einem Druck eingesetzt, der sich nach dem Oberflächenzustand des Materials, wie z.B. dem Verschmutzungsgrad, und der Art des Mediums (z.B. Natursteine, Kunststeine, Betonbahnen u.a.m.) richtet. Er sollte nach Möglichkeit größer als 10 atm. sein. Der Höhe des anwendbaren Druckes sind nach oben keine Grenzen gesetzt. Drucke bis 750 atm. sind durchaus anwendbar. Der Höchstdruck hängt von der schädigungsfreien Belastbarkeit des Materials ab.

Dem Wasser können selbstverständlich auch Tenside, wie Seifen oder Detergenzien, die die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, hinzugefügt werden. Als Detergenzien können anionenaktive, kationenaktive oder auch nichtionogene Verbindungen verwendet werden. Auch die Zuschaltung eines Sandstrahles ist möglich.

Beim Dampfstrahlverfahren wird das Material mit unter Druck stehendem überhitzten Wasserdampf behandelt. Dabei wird das Wasser in entsprechenden Aggregaten, die im Handel z.B. von der US-Firma Malsbary Manufacturing Co., Oakland (Calif), unter dem Namen HPC-Malsbary Aggregate vertrieben werden, erhitzt und verdichtet und tritt in Form von überhitztem Wasserdampf unter Druck aus einer entsprechenden Düse aus. Das überhitzte Wasser soll im Maschinensystem des Aggregates eine Temperatur von wenigstens 150°C besitzen und durch einen Verdichter auf möglichst 20 atm. verdichtet werden. Der Wasserdurchsatz an der Eintrittsöffnung des Maschinensystems sollte dabei nach Möglichkeit nicht unter 1200 Liter pro Minute liegen.

Ebenso wie beim Hochdruck-Kaltwasserverfahren ist die Zuschaltung von Sand und/oder Tensiden möglich.

Werden anschließend an die Hochdruck-Kaltwasserbehandlung bzw. das Dampfstrahlverfahren als Imprägnierungsmittel Siloxane verwendet, ist darauf zu achten, daß die behandelte Oberfläche vor dem Auftragen des Imprägnierungsmittels trocken ist.

209823/0152

-7-

BAD ORIGINAL

Die beiden obengenannten Verfahren sind bisher nur zum Reinigen von entsprechenden Oberflächen angewendet worden. Die Vorbehandlung der zu imprägnierenden Oberflächen kann auch mit ähnlichen Verfahren, die den gleichen Reinigungseffekt hervorrufen, durchgeführt werden.

Unter porigem Material sollen erfindungsgemäß alle anorganischen oxidischen Materialien verstanden werden, die in irgendeiner Form hydroxylgruppenhaltige Anteile besitzen, an denen Si-O-Bindungen abbinden können und die eine poröse Oberfläche besitzen. Dazu zählen zement- und kalkhaltige Stoffe, insbesondere Außenputze von Fassaden oder Betondecken von Straßen oder Rollbahnen. Auch Materialien aus Aluminiumoxid und Titandioxid oder Gemischen dieser Oxide mit silikathaltigem Material sollen darunter verstanden werden, wie z.B. Mauerwerk, Ziegel, Dachpfannen, Natur- und Kunststeine und Schotter, die eine gewisse Kapillarstruktur aufweisen und demzufolge saugfähig sind.

209823/0152

BAD ORIGINAL



# Beispiel 1

Eine fabrikmäßig hergestellt und etwa ein Jahr im Freien gelagerte trockene Betonplatte (Abmessungen 10 x 10 x 2 cm) wurde ohne vorherige hydromechanische Vorbehandlung mit einer Menge, entsprechend  $250 \text{ ml/m}^2$ , einer 20 %igen Lösung von Butyltrimethoxysilan in Äthanol durch Bestreichen gleichmäßig auf beiden Seiten imprägniert (Platte 1). Eine zweite gleichartige Platte wurde durch mehrfaches Führen der Antrittsdüse einer Hochdruck-Dampferzeugungsanlage unmittelbar über der gesamten Oberfläche (Entfernung Düse-Oberfläche etwa 5 cm) mit Dampf von 20 atm. auf allen Seiten behandelt (Behandlungsdauer pro Seite etwa 5 sec.). Nach 24 Stunden wurde die Platte mit der gleichen Menge der obengenannten Silanlösung behandelt (Platte 2). Eine weitere Platte wurde nach einer halben Stunde in noch feuchtem Zustand mit der obengenannten Silanlösung behandelt (Platte 3).

Alle drei Platten wurden nach Ablauf von 72 Stunden nach dem Imprägnieren in ein Becken gelegt, das 10 cm mit Wasser gefüllt war. Die Platten wurden alle 24 Stunden nach Abwischen des an der Oberfläche anhaftenden Wassers gewogen.

| Wasseraufnahme (in Gramm)<br>der Platte |   | nach | 24 | 72 | 120 | Std. |
|---|---|------|----|----|-----|------|
| Platte 1                                | . |      | 2  | 8  | 14  |      |
| Platte 2                                |   |      | 2  | 4  | 8   |      |
| Platte 3                                |   |      | 2  | 5  | 9   |      |

209823/0152

BAD ORIGINAL

Im oberflächlich nassen Zustand wurden alle drei Platten in eine Gefrierkammer gelegt, so daß sich eine dünne Eisschicht an der Oberfläche bildete. Bei der Platte 1 ließ sich diese Eisschicht mechanisch viel schwieriger entfernen als die Eisschichten von den Platten 2 und 3.

Schließlich wurden alle drei Platten zertrümmert. Dabei zeigte sich, daß bei der Platte 1 das Imprägniermittel ca. 2 mm, bei der Platte 2 dagegen 4 bis 5 mm tief eingedrungen war.

#### Beispiel 2

Auf einer Autobahnbrücke wurden die Leitschwellen nach einer Dampfstrahlbehandlung mit dem Dampfstrahlgerät HPC der US-Firma Malsbary mit einer 40 %igen Siloxanlösung, überwiegend bestehend aus Butyl- und Propylsiloxan, naß in naß bestrichen. Nach Schneefall und Frost zeigte sich, daß auf den wie oben behandelten Flächen kein Festfrieren von Schnee und Eis stattfand. Man konnte mit einfachsten Mitteln (z.B. flachen Handrücken) diese Schicht entfernen. Im Gegensatz dazu zeigte sich auf unbehandelten Anlagen gleicher Art und auch auf solchen, die mit Epoxiharz imprägniert waren, daß Schnee und Eis auf den Flächen fest haftete und nur schwierig entfernt werden konnten.

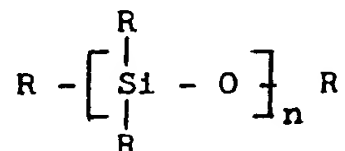
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Erreichung eines verbesserten Oberflächenschutzes von porigen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche zuerst einer an sich bekannten hydromechanischen Behandlung aussetzt und anschließend die Oberfläche mit hydrophobierend wirkenden siliciumorganischen Verbindungen behandelt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydromechanische Behandlung unter Zuschaltung eines Sandstrahles durchführt.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydromechanische Behandlung unter Mitverwendung von Tensiden durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche nach der hydromechanischen Behandlung nachtrocknet.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydromechanische Behandlung mit Wasser unter Druck durchführt.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Druck von mindestens 10 atü anwendet.

209823/0152

+11-

7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydromechanische Behandlung mit unter Druck stehendem überhitzten Wasserdampf durchführt.
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen auf mindestens 20 atm. verdichteten Wasserdampf einsetzt.
9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als siliciumorganische Verbindung eine solche der allgemeinen Formel



einsetzt, wobei R für beliebige, gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste steht und n Werte größer als 2 annimmt.

10. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als siliciumorganische Verbindung eine solche der allgemeinen Formel  $R^2 - Si - (OR^1)_3$  einsetzt, wobei  $R^1$  für einen Alkyl- oder Oxalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und  $R^2$  für beliebige, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste steht.

Dr.Sk/Ko

209823/0152